

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

ALTERAÇÕES QUÍMICAS EM SOLOS ÁCIDOS APÓS A APLICAÇÃO DE RESÍDUOS VEGETAIS⁽¹⁾

J. C. FRANCHINI⁽²⁾, E. MALAVOLTA⁽³⁾,
M. MIYAZAWA⁽⁴⁾ & M. A. PAVAN⁽⁴⁾

RESUMO

O conhecimento do comportamento químico de solos ácidos durante a decomposição de resíduos vegetais tem grande importância no manejo destes solos. Em Londrina, foi avaliado, durante os anos de 1995 e 1996, o efeito da incubação (0, 15, 30, 60 e 90 dias) de resíduos de nabo, soja e trigo (doses de 2 e 4%) finamente moídos com amostras do horizonte Bw de três unidades de solo (Latosolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Roxo e Latossolo Vermelho-Escuro) sobre o pH, carbono orgânico dissolvido (COD) e Al, Ca, Mg e K trocáveis e solúveis. Nos resíduos vegetais, foram determinados o COD e Ca, Mg e K totais e solúveis. Imediatamente após a aplicação dos resíduos vegetais (tempo zero), ocorreram aumentos no pH, no Ca, Mg e K trocáveis e solúveis, no Al solúvel e no COD e redução no Al trocável. A intensidade dessas alterações foi relacionada com o COD e Ca, Mg e K solúveis nos diferentes resíduos, na seguinte ordem: nabo > soja > trigo. Durante a incubação, o COD na solução do solo foi rapidamente diminuído. A redução do COD com o tempo de incubação não alterou o K, mas reduziu drasticamente o Al, Ca e Mg na solução do solo, demonstrando a importância do COD na manutenção de cátions polivalentes em solução por meio do mecanismo de complexação orgânica. A especiação química demonstrou que acima de 90% do Al total em solução estava na forma orgânica. A composição orgânica e inorgânica da fração hidrossolúvel de resíduos vegetais demonstrou ser a principal responsável pelas alterações químicas observadas nas amostras de solos ácidos.

Termos de indexação: adubo verde, carbono orgânico dissolvido, complexação orgânica.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor apresentada no Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, em Piracicaba. Projeto desenvolvido com apoio da FAPESP - processos 94/2209-1 e 94/0669-5. Recebido para publicação em janeiro de 1997 e aprovado em março de 1999.

⁽²⁾ Pesquisador em Solos e Nutrição de Plantas. Rua Pará 1119, apto 504, CEP 86010-450 Londrina (PR). E-mail: hungria@sercomtel.com.br.

⁽³⁾ Professor Catedrático, Seção de Nutrição Mineral de Plantas, CENA/USP. Caixa Postal 96, CEP 13416-000 Piracicaba (SP).

⁽⁴⁾ Pesquisador do Instituto Agrônomo do Paraná - IAPAR. Caixa Postal 481, CEP 86001-970 Londrina (PR). Bolsista do CNPq.

SUMMARY: CHEMICAL CHANGES IN ACID SOILS AFTER APPLICATION OF PLANT RESIDUES

*Understanding the chemistry behavior in acid soils during the decomposition of plant residues is very important for the management of these soils. The effects of incubation (0, 15, 30, 60 and 90 days) of finely ground residues of oil seed radish (*Raphanus sativus*), soybean (*Glycine max*) and wheat (*Triticum aestivum*) (at 2 and 4%) with samples of Bw horizon of three Oxisols of the state of Paraná, Brazil, on the soil pH, dissolved organic carbon (DOC) and soluble and exchangeable Al, Ca, Mg and K were verified during 1995-1996. DOC and total and soluble Ca, Mg and K were determined in the plant residues. Immediately after application of plant residues (zero time), there were increases in pH, in exchangeable and soluble Ca, Mg, and K, in soluble Al and DOC and a decrease in exchangeable Al. The intensity of these changes was associated with the DOC and with the soluble Ca, Mg and K in the residues, in the following order: oil seed radish > soybean > wheat. During incubation, the DOC of the soil solution rapidly decreased. DOC decrease with the incubation time did not affect K, but drastically reduced Al, Ca and Mg in the soil solution, showing the importance of DOC in the maintenance of cations in solution through the formation mechanism of organic complexes. The chemical speciation estimated that more than 90% of the total Al in solution was in the organic form. The organic and inorganic compositions of the water soluble fraction of plant residues were the main factor responsible for the chemical changes observed in the acid soil samples.*

Index terms: green manure, dissolved organic carbon, organic complexes.

INTRODUÇÃO

Os solos ácidos brasileiros podem apresentar Al em concentrações que excedem a capacidade de tolerância da maioria das culturas e baixos níveis trocáveis de cátions básicos, características estas que podem ser corrigidas nos horizontes superficiais pela calagem. Para correção da acidez e neutralização de níveis tóxicos de Al, alternativamente podem ser aplicados resíduos vegetais no solo, que apresentam um efeito semelhante ao da calagem (Hue & Amien, 1989; Bessho & Bell, 1992; Miyazawa et al., 1993).

Dentre os mecanismos responsáveis pela melhoria das características químicas do solo após a aplicação de resíduos vegetais, destacam-se: a adsorção de H e Al na superfície do material vegetal, a complexação do Al por compostos orgânicos, a troca de ligantes entre OHs terminais de óxidos de Fe e Al e ânions orgânicos e o aumento do potencial de oxidação biológica de ânions orgânicos (Hoyt & Turner, 1975; Hue & Amien, 1989; Helyar, 1991; Miyazawa et al., 1993).

A intensidade dos efeitos tem sido relacionada com as características do material vegetal utilizado. De modo geral, as leguminosas proporcionam maior aumento de pH e neutralização do Al no solo do que as gramíneas, sendo tal efeito relacionado com o teor de cátions básicos no material vegetal (Hue & Amien, 1989; Bessho & Bell, 1992; Miyazawa et al., 1993). O aumento no teor de cátions confere efeito alcalino

ao material vegetal devido ao maior teor de ânions orgânicos necessários à manutenção da neutralidade elétrica na planta (Pierre & Banwart, 1973). Desse modo, leguminosas, como a leucena, podem atingir níveis de ânions orgânicos de 1.000-1.500 mmol_c kg⁻¹, enquanto a palha derivada de cereais, como a do trigo ou milho, pode atingir 50-100 mmol_c kg⁻¹ (Helyar, 1991). Nos sistemas agrícolas brasileiros, são produzidas, anualmente, quantidades consideráveis de diferentes resíduos vegetais (Calegari et al., 1993) sem que, no entanto, o efeito desses materiais na química do solo seja adequadamente avaliado.

No presente trabalho, avaliou-se o efeito da incubação de solos ácidos com resíduos vegetais sobre a química de superfície e da solução do solo, durante o período inicial de decomposição.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras do horizonte Bw de três Latossolos foram coletadas em áreas não cultivadas para os experimentos em laboratório. O horizonte Bw foi selecionado graças ao seu baixo teor de matéria orgânica e nutrientes, o que amplia os efeitos da incubação do solo com resíduos vegetais. As amostras de solo foram secas ao ar, moídas e passadas em peneira de 2 mm. O local de ocorrência, a classificação, a composição química e granulométrica dos solos encontram-se no quadro 1.

Quadro 1. Análise química e física dos solos

Unidade de solo ⁽¹⁾	P	C	pH CaCl ₂	Al	H + Al	Ca	Mg	K	Argila	Silte	Areia
	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹		mmol _c kg ⁻¹			g kg ⁻¹				
LV	2,0	7,1	4,2	10,9	47,8	3,0	2,0	0,5	210	10	780
LR	1,0	3,5	4,6	1,3	44,4	15,1	7,7	0,5	780	90	130
LE	0,1	20,0	4,4	6,9	82,0	11,2	4,2	1,7	770	110	120

⁽¹⁾ LV: Latossolo Vermelho-Amarelo, Jaguapitã; LR: Latossolo Roxo, Londrina; LE: Latossolo Vermelho-Escuro, Ponta Grossa.

Amostras de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), soja (*Glycine max*) e trigo (*Triticum aestivum*) foram coletadas em áreas experimentais do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), em Londrina, secas em estufa a 65°C, durante 48 h, moídas, passadas em peneira de 1 mm e armazenadas em caixas de papelão. O nabo, cultura recomendada como adubo verde, foi coletado no estágio de pleno florescimento, enquanto os resíduos de soja e trigo, após a colheita dos grãos. A composição química dos materiais vegetais, analisada segundo o método descrito por Miyazawa et al. (1992), encontra-se no quadro 2. A capacidade de neutralização de hidrogênio (CNH) foi determinada segundo o método descrito por Miyazawa et al. (1993). O hidrogênio adsorvido a pH 3,5, no qual os grupos funcionais orgânicos, em sua maioria, são protonados, foi calculado por meio da curva de titulação.

Para a incubação, transferiram-se 15 kg da amostra de cada solo (TFSA) para saco plástico e adicionou-se o resíduo vegetal em quantidades equivalentes a 2 e 4%, com base em massa (20 e 40 g kg⁻¹ de solo ou 40 e 80 t ha⁻¹, respectivamente) (N4, N2, S4, S2, T4, T2, para nabo, soja e trigo, e 2 e 4%, respectivamente). A amostra de 15 kg incubada com o resíduo vegetal foi dividida em sacos de 1 kg, totalizando 15 sacos. As amostras foram incubadas por 0, 15, 30, 60 e 90 dias (t₀, t₁₅, t₃₀, t₆₀ e t₉₀, respectivamente). Como controle foram utilizadas 15 amostras de 1 kg de solo incubadas sem adição de resíduos vegetais. A umidade foi mantida a 0,23; 0,50 e 0,55 m³ m⁻³, respectivamente, para os solos LV, LR e LE, correspondendo a 80% do volume de poros.

Após cada período de incubação, três sacos de 1 kg (três repetições por período de incubação) foram retirados e secos ao ar e extraídos a vácuo, com funil de buckner, os componentes solúveis em água deionizada na relação 1:1 (solo:água), após agitação de 15 min e tempo de equilíbrio de 2 h. As soluções extraídas foram centrifugadas a 5.000 rpm por cinco minutos e filtradas com membrana de 0,22 mm (nitrocelulose). As soluções foram mantidas sob refrigeração a 4°C até a execução das análises, o que levou em média dois dias. O pH e a condutividade elétrica (CE) das soluções foram obtidas

imediatamente após a extração para evitar alterações devidas às perdas de CO₂. O Ca, Mg e Al foram determinados por espectrometria de emissão induzida por plasma, o K por fotometria de chama e o carbono orgânico dissolvido (COD) por um analisador de carbono total. O Al determinado por plasma foi considerado o Al total dissolvido (Al_t). As formas monoméricas de Al (Al_m) em solução foram determinadas pelo método da oxina (Clarke et al., 1992) e, pela subtração do Al_t, obteve-se o Al-orgânico (Al_o).

Antes da incubação, foram determinados os teores de Ca, Mg e K solúveis e o teor de COD nos resíduos vegetais. Misturaram-se 20 e 40 g (doses de 2 e 4%, respectivamente) de resíduo com um litro de água deionizada (mesma proporção utilizada na extração das amostras incubadas). A mistura foi agitada, equilibrada, filtrada e analisada como descrito para a solução extraída da mistura solo/resíduo.

No solo remanescente, após a extração das soluções sem a exclusão dos resíduos, foram determinados os teores de Ca, Mg e Al no extrato de KCl mol L⁻¹; K e P no extrato Mehlich-1; H + Al pelo método SMP; pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e carbono orgânico por oxidação com dicromato. O Ca e Mg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, Al por titulação com NaOH, K por fotometria de chama e P colorimetricamente pelo método do azul de molibdênio, usando ácido ascórbico como agente redutor. A capacidade de troca catiônica efetiva do solo (CTCE) foi calculada pela soma dos

Quadro 2. Composição química e capacidade de neutralização de hidrogênio (CNH) dos resíduos vegetais

Resíduo	C	N	P	K	Ca	Mg	CNH
	g kg ⁻¹						mmol _c kg ⁻¹
Nabo	451	29,4	3,2	32,8	19,3	3,9	696
Soja	503	12,0	1,2	10,6	5,3	5,9	488
Trigo	562	4,2	0,2	2,0	1,1	0,4	112

ions Ca, Mg, K e Al, e a capacidade de troca catiônica total do solo (CTCT) foi calculada pela soma dos íons Ca, Mg e K e da acidez total (H + Al) (Pavan et al., 1992).

Considerando a dependência entre medidas consecutivas obtidas em função do tempo, os resultados em cada período de incubação foram analisados isoladamente como blocos casualizados, com sete tratamentos com resíduos vegetais (Controle, N4, N2, S4, S2, T4 e T2) e três repetições. Dentro de cada período de incubação, foram apresentadas as diferenças entre médias a 5% pelo teste de Tukey e os erros-padrão das repetições. Utilizou-se o pacote estatístico do programa SANEST.

RESULTADOS

O nabo apresentou a maior concentração total de elementos em relação aos resíduos de soja e trigo (Quadro 2). Os teores solúveis de Ca, Mg, K e carbono nos resíduos seguiram a mesma tendência (Quadro 3). Considerando os teores totais e solúveis, o K foi o cátion predominante nos resíduos avaliados, seguido pelo Ca e Mg. A solubilidade dos cátions em água diminuiu na ordem: K > Mg > Ca. A CNH seguiu a tendência observada para o teor total e solúvel de nutrientes e de carbono solúvel nos resíduos, decrescendo do nabo para a soja e trigo (Quadro 2).

O pH, tanto em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ quanto em H₂O, independentemente do tipo de solo, aumentou com a aplicação dos resíduos vegetais (Quadro 4). O resíduo de nabo apresentou as maiores elevações de pH, seguido pela soja e trigo. Em geral, o pH em H₂O foi maior do que o pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, exceto para o nível N4 do LV, onde ocorreu o inverso.

Isto se deve ao fato de a concentração salina da solução, neste tratamento, ter superado a do CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Houve um aumento complementar do pH em t₁₅, mantendo-se entre t₁₅ e t₉₀. Dada a manutenção dos níveis de pH entre t₁₅ e t₉₀, foram calculados e apresentados apenas os valores médios para o período (Quadro 4). Nos resíduos de nabo e soja, mesmo após 90 dias, o pH permaneceu entre uma e duas unidades acima do pH no controle.

A condutividade elétrica seguiu a mesma tendência observada para o pH, quanto ao efeito causado pelos diferentes resíduos, sendo, no entanto, reduzida em t₁₅ em relação a t₀, possivelmente em decorrência da diminuição dos teores de cátions e ânions orgânicos em solução após este período (ver resultados de COD, na Figura 1, e teores solúveis de Ca, Mg e Al, nas Figuras 2 e 3). Assim como ocorreu com o pH, os níveis de CE entre t₁₅ e t₉₀ foram mantidos constantes, razão pela qual foram calculados e apresentados apenas os valores médios para o período (Quadro 4). As variações na CE foram relacionadas com os teores solúveis de bases nos resíduos vegetais.

No quadro 5, são apresentados os teores dos componentes do complexo de troca dos diferentes solos após a incubação com os resíduos vegetais. Como os teores dos elementos no complexo de troca foram mantidos constantes durante a incubação, foram calculados e apresentados apenas os valores médios. A elevação do pH tem como efeito direto a precipitação do Al pela hidrólise. Desse modo, os teores de Al trocável foram reduzidos com a adição dos resíduos vegetais no solo (Quadro 5). O efeito dos resíduos no Al trocável foi similar ao observado para o pH, decrescendo na mesma ordem: nabo > soja > trigo. Exceto para LR onde o Al trocável já era baixo, o resíduo de trigo proporcionou redução do Al trocável apenas no LV (56 e 53%, para T4 e T2, respectivamente). A acidez total (H + Al) também diminuiu com a aplicação dos resíduos (Quadro 5).

Quadro 3. Composição química total e solúvel dos resíduos vegetais (moídos e passados em malha de 1 mm)

Tratamento	Total ⁽¹⁾				CTC ⁽²⁾	Solúvel ⁽³⁾				Solubilidade ⁽⁴⁾			
	K	Ca	Mg	C		K	Ca	Mg	C	K	Ca	Mg	C
	mmol _c kg ⁻¹			g kg ⁻¹	mmol _c kg ⁻¹	mmol _c L ⁻¹			g L ⁻¹	%			
N4	33,6	38,4	12,7	18,0	84,7	26,6	21,6	10,6	2,97	79,3	56,3	83,8	16,4
N2	16,8	19,2	6,3	9,0	42,3	16,6	12,2	6,0	1,61	99,1	63,5	95,1	17,9
S4	10,8	10,6	19,3	20,1	40,8	10,0	1,6	12,0	1,11	92,0	15,3	62,5	5,5
S2	5,4	5,3	9,6	10,1	20,4	4,3	0,9	5,8	0,56	79,7	16,3	59,8	5,6
T4	2,0	2,2	1,2	22,5	5,4	1,7	0,6	0,7	0,29	81,3	27,0	53,2	1,3
T2	1,0	1,1	0,6	11,2	2,7	0,7	0,2	0,2	0,15	65,0	22,9	31,6	1,3

⁽¹⁾ Teor total de cátions e carbono adicionados em 1 kg de solo por 20 e 40 g de resíduo vegetal (calculado com base no Quadro 2);

⁽²⁾ CTC: somatório dos teores totais adicionados de K, Ca e Mg; ⁽³⁾ Teor solúvel de cátions e carbono em 20 e 40 g de resíduo vegetal dissolvido em 1 litro de água; ⁽⁴⁾ Solubilidade: (Teor solúvel x 100)/Teor total para K, Ca, Mg e carbono.

Quadro 4. Valores de pH e condutividade elétrica (CE) após a incubação de resíduos vegetais em solos ácidos

Tratamento	pH				CE	
	CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹		H ₂ O		mS cm ⁻¹	
	t ₀ ⁽¹⁾	t ₁₅₋₉₀ ⁽²⁾	t ₀	t ₁₅₋₉₀	t ₀	t ₁₅₋₉₀
Latossolo Vermelho-Amarelo						
Controle	4,2	4,0	4,9	5,3	0,1	0,1
N4	5,7	6,5	4,5	7,7	6,0	3,8
N2	5,2	6,0	5,4	7,4	2,9	2,4
S4	5,5	6,0	6,6	7,9	1,3	0,6
S2	4,6	5,1	5,4	7,2	0,7	0,3
T4	4,3	4,3	4,9	5,5	0,2	0,1
T2	4,2	4,3	5,0	5,7	0,2	0,1
DMS 5% ⁽³⁾	0,5	0,5	0,5	0,7	0,4	0,3
Latossolo Roxo						
Controle	4,6	4,6	5,8	5,8	0,0	0,0
N4	5,8	6,7	5,9	7,4	3,9	3,3
N2	6,0	6,2	6,4	7,0	1,9	1,6
S4	5,2	5,8	6,4	6,7	0,3	0,2
S2	5,2	5,4	6,4	6,3	0,1	0,1
T4	5,2	5,2	4,5	6,1	0,1	0,0
T2	5,0	5,1	6,3	6,1	0,1	0,0
DMS 5%	0,5	0,6	0,6	0,6	0,2	0,2
Latossolo Vermelho-Escuro						
Controle	4,4	4,4	5,7	5,7	0,2	0,1
N4	4,8	5,7	5,4	7,1	5,0	3,1
N2	4,8	5,1	5,4	6,5	1,8	1,5
S4	4,8	4,9	5,5	6,5	0,6	0,8
S2	4,6	4,7	5,1	6,3	0,5	0,2
T4	4,4	4,3	5,7	5,7	0,2	0,1
T2	4,3	4,3	5,6	5,8	0,1	0,1
DMS 5%	0,5	0,5	0,5	0,6	0,3	0,2

⁽¹⁾ t₀: tempo inicial, ⁽²⁾ t₁₅₋₉₀: valores médios de t₁₅, t₃₀, t₆₀ e t₉₀, ⁽³⁾ Valores de DMS a 5% entre os tratamentos num mesmo período de incubação.

Quando considerada a média dos três solos, os percentuais de redução de H + Al em relação ao controle foram de 47, 33 e 8%, para a dose de 4%, e de 38, 22 e 5%, para a dose de 2%, para nabo, soja e trigo, respectivamente. A redução na acidez total foi proporcional ao aumento de pH.

Verificou-se que, com a redução da acidez total e trocável, a CTCE (CTC-efetiva) aumentou em razão dos aumentos nos teores dos cátions básicos (Ca, Mg e K) no solo (Quadro 5). Entre os resíduos vegetais, o aumento de cátions básicos foi relacionado com o teor de cátions no material adicionado (Quadro 3). Apesar do maior teor de K total e solúvel nos resíduos, o Ca e Mg foram os cátions predominantes no complexo de troca. Este efeito é atribuído ao aumento da energia de ligação por Ca e Mg, em consequência do aumento da densidade de cargas na CTC dependente de pH (Pavan & Roth, 1992).

A CTCT (CTC-total), com o método utilizado (análise do solo junto com os resíduos adicionados), também aumentou (Quadro 5). O efeito seguiu a mesma tendência observada para os outros parâmetros, sendo relacionado com a dose e tipo de resíduo. Em média, o aumento de CTCT acima do controle (Δ CTC) correspondeu a 30, 44 e 22% da CTC adicionada pelos resíduos (Quadro 3), para os solos LV, LR e LE, respectivamente. É interessante notar que o Δ CTC foi maior onde a acidez total inicial foi menor. A CTC adicionada (Quadro 3), em média, respondeu por 39, 19 e 53% da redução da acidez total em relação ao controle (Δ H + Al), nos solos LV, LR e LE, respectivamente. O somatório dos efeitos sobre a CTCT e sobre a acidez total correspondeu a 62, 63 e 75% da CTC adicionada pelos resíduos nos solos LV, LR e LE, respectivamente. Tais relações indicam que a alcalinidade atribuída aos teores

Quadro 5. Características químicas dos solos após incubação com resíduos vegetais. Média dos períodos de incubação

Tratamento	H + Al	Al	K	Ca	Mg	CTCE ⁽²⁾	CTCT ⁽³⁾
mmol _c kg ⁻¹							
Latossolo Vermelho-Amarelo							
Controle	53,2	10,9	0,5	3,3	1,8	14,4	58,7
N4	25,6	0,0	19,2	28,8	11,9	59,9	85,5
N2	26,7	0,0	11,3	19,8	8,9	40,0	66,7
S4	27,6	0,0	8,4	12,6	22,1	43,2	70,7
S2	36,2	0,6	4,8	8,6	12,6	26,6	62,2
T4	47,1	4,7	1,9	8,1	4,2	18,8	61,3
T2	49,1	5,2	1,4	6,5	3,3	16,3	60,3
DMS 5% ⁽¹⁾	7,6	2,8	2,3	4,2	3,1	6,3	13,3
Latossolo Roxo							
Controle	46,8	1,3	0,6	16,3	8,0	25,9	71,7
N4	25,3	0,0	26,4	41,1	15,8	83,3	108,6
N2	29,0	0,0	14,9	31,8	13,2	60,0	89,0
S4	33,8	0,0	8,2	20,3	24,4	52,9	86,7
S2	37,7	0,0	5,1	18,8	19,0	42,9	80,6
T4	37,8	0,0	2,1	23,6	9,2	34,9	72,7
T2	39,7	0,0	1,4	22,5	8,9	32,8	72,5
DMS 5%	7,1	NS	2,8	8,3	4,7	9,5	13,8
Latossolo Vermelho-Escuro							
Controle	82,7	6,9	1,7	12,7	4,6	25,0	101,6
N4	46,2	0,3	28,8	31,7	14,2	75,0	120,9
N2	61,4	0,4	16,3	24,3	11,0	52,0	113,0
S4	63,1	0,5	10,5	18,7	24,1	53,8	114,0
S2	70,3	1,6	6,6	18,5	15,8	42,5	107,0
T4	87,2	5,9	3,1	13,5	5,9	28,4	104,0
T2	89,0	5,4	2,5	11,7	5,2	24,8	103,0
DMS 5%	14,3	2,9	3,3	6,2	3,8	8,6	18,2

⁽¹⁾ Valores de DMS a 5% entre os tratamentos; NS, não-significativo. ⁽²⁾ capacidade de troca catiônica efetiva: Al + K + Ca + Mg. ⁽³⁾ capacidade de troca catiônica total: (H + Al) + K + Ca + Mg.

totais de Ca, Mg e K no resíduo vegetal correspondeu a dois terços das variações de cargas observadas. Dada a natureza transitória dessas cargas, elas não têm sido consideradas na avaliação da fertilidade do solo. Tal aspecto assume grande importância, uma vez que solos tropicais, após a correção da acidez, apresentam a baixa CTC como maior restrição à produtividade das culturas.

O teor de COD em solução apresentou grande variação durante a incubação do solo (Figura 1), reduzindo com o tempo, o que seria esperado, uma vez que o solo é um sistema onde o substrato orgânico é limitante à atividade biológica. Os teores de COD no solo, principalmente em t₀, foram relacionados com os teores de COD nos diferentes resíduos (Quadro 3), sendo, portanto, maior no nabo, seguido da soja e trigo. A redução do teor de COD em t₀ (Figura 1), em relação ao teor de COD nos resíduos

(Quadro 3), seria atribuída ao processo de adsorção de ânions orgânicos por colóides do solo, principalmente óxidos de Fe e Al, uma vez que o período de incubação se limitou ao processo de extração da solução, o que tornaria a oxidação biológica reduzida. Assim considerada, a adsorção média de COD em t₀ foi de 20, 73 e 61%, para os solos LV, LR e LE, respectivamente. Em parte, este efeito pode ser devido ao maior teor de argila do LR e LE em relação ao LV (Quadro 1).

Apesar da elevação do pH, o teor de Al total em solução (Al_t) aumentou, principalmente em t₀ (Figura 2). Considerando o valor de pH (CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹) de 5,3 como o de equilíbrio para precipitação do Al na forma Al(OH)₃, o Al em solução com valores de pH acima deste indica a presença de formas complexadas organicamente. Tal efeito é demonstrado para o LV. A separação do Al_t em sua

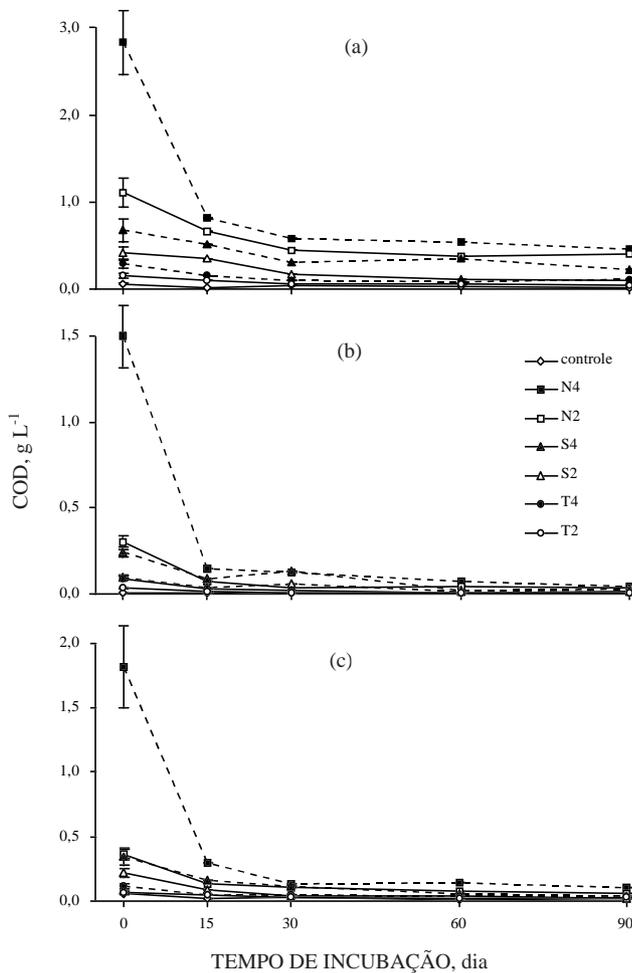


Figura 1. Efeito do tempo de incubação dos resíduos vegetais com o solo no teor de carbono orgânico dissolvido (COD). (a) Latossolo Vermelho-Amarelo, (b) Latossolo Roxo e (c) Latossolo Vermelho-Escuro. Barras verticais indicam o erro-padrão da média.

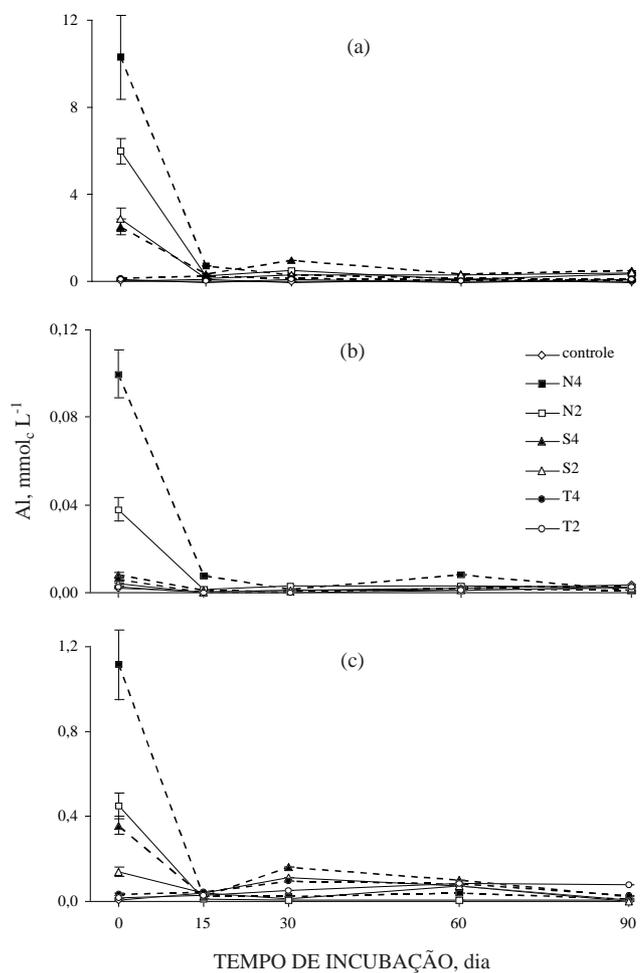


Figura 2. Efeito do tempo de incubação dos resíduos vegetais com o solo na concentração de Al-total em solução (Al_t). (a) Latossolo Vermelho-Amarelo, (b) Latossolo Roxo e (c) Latossolo Vermelho-Escuro. Barras verticais indicam o erro-padrão da média.

forma orgânica (Al_o) e monomérica (Al_m) demonstrou que acima de 90% do Al em solução estava na forma orgânica (Quadro 6), confirmando a direta relação entre o teor de COD e Al_t em t₀ (r = 0,964, 0,975, 0,966, para os solos LV, LR e LE, respectivamente, P < 0,01).

A importância da complexação orgânica na redução da toxidez do Al pode ser ilustrada no LV. O teor de Al_t no tratamento N4 foi de 10,3 mmol_c L⁻¹ (Figura 2), o que, na diluição 1:1 do extrato aquoso da mistura solo/resíduo, equivale a 10,3 mmol_c kg⁻¹ (94% do Al-KCl, Quadro 5), ou seja, o extrato aquoso do resíduo de nabo funcionou como um extrator de Al tão efetivo quanto a KCl mol L⁻¹, com a diferença de estar o Al_t predominantemente na forma orgânica (Quadro 6). A posterior redução dos teores solúveis de Al seria o resultado da oxidação do COD (Figura 1). Com a oxidação do componente orgânico

do complexo formado entre os radicais orgânicos e Al, o Al liberado na solução foi precipitado, uma vez que o pH se manteve acima do necessário para hidrólise.

Os teores de K, Ca e Mg em solução foram aumentados em relação ao controle, principalmente nos resíduos de nabo e soja (Figura 3). O predomínio do K em solução é um reflexo da maior afinidade do complexo de troca por cátions divalentes (Loyola Jr. & Pavan, 1989). Enquanto o teor de K em solução praticamente não foi alterado durante o período de incubação, os teores de Ca e Mg em solução foram reduzidos, quando comparados os períodos t₀ e t₁₅₋₉₀ (considerando a manutenção dos teores de cátions em solução entre t₁₅ e t₉₀, foram calculados e apresentados apenas os valores médios para o período). A redução do teor em solução dos cátions divalentes coincidiu com a do teor de COD (Figura 1),

Quadro 6. Alumínio orgânico (Al_o) e Al monomérico (Al_m) durante a incubação de resíduos vegetais no Latossolo Vermelho-Amarelo

Tratamento	Tempo de incubação				
	0	15	30	60	90
mmol _c L ⁻¹					
Al_o					
Controle	0,02	0,09	0,01	0,08	0,01
N4	9,78	0,67	0,28	0,16	0,07
N2	5,83	0,25	0,47	0,11	0,33
S4	2,38	0,35	0,94	0,36	0,51
S2	2,78	0,12	0,30	0,27	0,39
T4	0,12	0,23	0,11	0,04	0,02
T2	0,06	0,04	0,09	0,04	0,09
Al_m					
Controle	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00
N4	0,51	0,03	0,02	0,01	0,01
N2	0,15	0,03	0,02	0,02	0,01
S4	0,13	0,02	0,02	0,01	0,01
S2	0,07	0,02	0,02	0,01	0,01
T4	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01
T2	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01

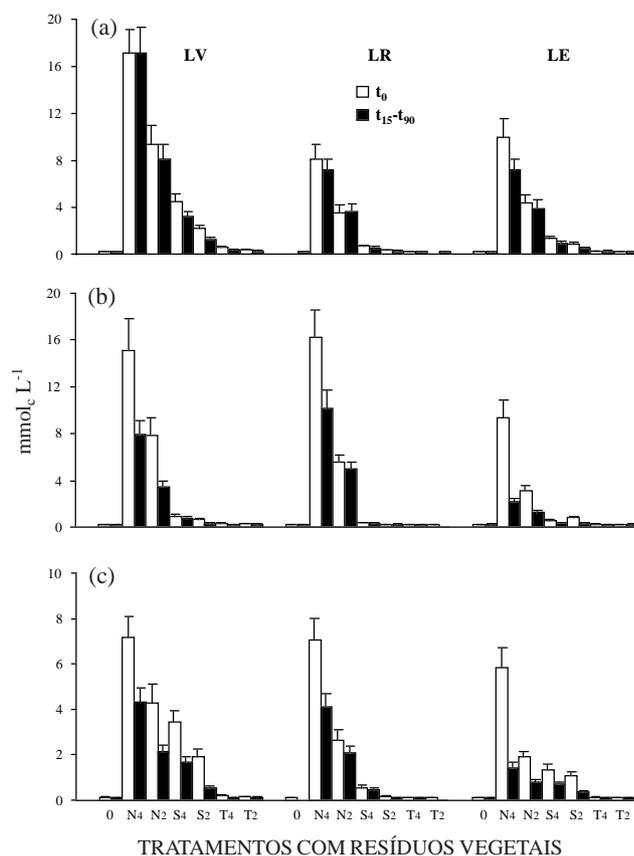


Figura 3. Efeito da adição de resíduos vegetais em solos ácidos nos teores de K (a), Ca (b) e Mg (c) solúveis. t₀: tempo inicial; t₁₅-t₉₀: valores médios de t₁₅, t₃₀, t₆₀ e t₉₀. Barras verticais indicam o erro-padrão da média.

demonstrando que, no t₀, a energia de ligação entre o complexo de troca e Ca e Mg foi alterada pela presença de ânions orgânicos em solução.

DISCUSSÃO

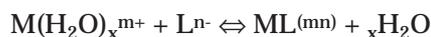
A elevação do pH do solo com a adição de resíduos vegetais é um resultado comum neste tipo de estudo (Hoyt & Turner, 1975; Hue & Amien, 1989; Bessho & Bell, 1992; Miyazawa et al., 1993). Entretanto, as causas desse comportamento ainda são contraditórias. A reação de troca entre H e Al, os principais cátions ácidos do solo, por Ca, Mg e K presentes no resíduo vegetal, aumentando a saturação por bases, é uma possibilidade (Hoyt & Turner, 1975; Bessho & Bell, 1992). A capacidade de neutralização de H (CNH) dos diferentes resíduos vegetais também é um indicativo desse processo. O resíduo de nabo foi o que apresentou a maior CNH, sendo seguido pela soja e trigo (Quadro 2), a mesma ordem de alteração do pH no solo. A CNH incluiria a reação de adsorção na superfície do material vegetal (Hoyt & Turner, 1975) e a protonação de ácidos orgânicos com valores de pK entre o pH do solo e o pH 6,0 (Ritchie & Dolling, 1985). Para o resíduo de trigo, no LV, a adsorção de Al pode ser considerada, pois o pH foi pouco alterado, enquanto o Al trocável foi reduzido à metade (Quadros 4 e 5).

A redução do teor de COD em t₀ (Figura 1), em relação ao teor antes da adição do resíduo ao solo (Quadro 3), também contribuiu para a elevação de pH. Considerando que a decomposição microbiana tenha pequena participação em t₀, a adsorção de ânions orgânicos por minerais de argila, principalmente nos solos LR e LE, seria o processo responsável por esta diminuição de COD. A reação de troca de ligante entre ânions orgânicos e OH terminal em óxidos de Fe e Al tem sido proposta como uma das causas da elevação de pH do solo após a adição de resíduos vegetais (Hue & Amien, 1989).

O aumento complementar de pH entre t₀ e t₁₅ seria atribuído ao aumento líquido na oxidação biológica de ânions orgânicos (Helyar, 1991), pois foi associado à redução do teor de COD neste período (Figura 1). Recentemente, Yan et al. (1996) atribuíram o aumento de pH após a incubação do solo à descarboxilação de ânions orgânicos, tais como malato e citrato. Após 24 h de incubação do solo com esses ânions, a relação entre o pH e a evolução de CO₂ foi direta, indicando que a alteração de pH no solo foi fortemente relacionada com a atividade microbiana. No entanto, o fato de a evolução de CO₂ ter sido maior do que o equivalente de prótons consumidos evidencia que apenas parte do H foi consumida neste processo.

O efeito principal do COD sobre a química de solução foi observado no tempo inicial, quando era

representado pelos compostos orgânicos hidrossolúveis nos resíduos vegetais. Tal comportamento é atribuído à formação de pares de íons ligante-metal ou de complexos solúveis ligante-metal com a liberação de ligantes orgânicos de materiais vegetais (Harter & Naidu, 1995) (ligante = O⁻ e COO⁻; íons metálicos = Al, Fe, Mn, Ca, Mg), e à rapidez com que o carbono orgânico em solução diminuiu com a incubação (Aoyama, 1996a,b). Segundo Aoyama (1996b), com a decomposição de materiais orgânicos, também ocorre uma alteração das formas orgânicas com a redução da fração de compostos hidrossolúveis de baixo peso molecular e aumento na formação de substâncias com maior peso molecular (ácidos húmicos e fúlvicos). Desse modo, a redução do teor COD estaria associada à redução de Al, Ca e Mg em solução com o tempo. O Ca em solução em solos com cargas variáveis, como os utilizados neste estudo, é bastante reduzido entre o pH 4,0 e 6,0, devido à ocupação das cargas geradas pelo aumento de pH por Ca (Pavan & Roth, 1992). No entanto, o Ca em solução nos solos tratados com o resíduo de nabo aumentou em valores de pH inferiores a 6,0. Este resultado é um indicativo da formação de complexos orgânicos com Ca. Nesta condição, Ca teria sua carga líquida alterada pela formação de complexos com carga líquida nula ou negativa. O conceito poderia ser estendido ao Mg, segundo a reação:



em que M = metal, L = ligante, m+ e n- = valência do metal e ligante, respectivamente. Diante da carga líquida negativa do solo, esses complexos seriam mantidos em solução.

É interessante ressaltar que a redução do teor de Ca e Mg em solução com o tempo não foi acompanhada pelo acréscimo do Ca e Mg trocáveis, apesar de o pH também ter aumentado. Tal comportamento pode ser atribuído à reação de co-precipitação desses cátions com hidróxido de Al, principalmente na faixa de pH entre 5,0 e 6,0.

A fração hidrossolúvel dos resíduos vegetais demonstrou ter grande relação com o comportamento químico de solos ácidos. Sua reação no solo foi extremamente rápida e o processo de decomposição diminuiu drasticamente seus efeitos sobre a química da solução. Este poderia ser o motivo pelo qual o aumento da mobilidade de Ca e Al em condições de campo somente tenha sido observado em sistemas em que os resíduos vegetais são mantidos na superfície do solo (plantio direto), permitindo que os compostos orgânicos hidrossolúveis liberados mobilizem esses elementos no solo antes da oxidação microbiana. Embora, nestes sistemas, a quantidade de resíduos introduzida a cada ano seja bastante inferior à utilizada no presente estudo, os efeitos seriam cumulativos ao longo dos anos (Sidiras & Pavan, 1985; Oliveira & Pavan, 1996; Pöttker & Ben, 1998).

CONCLUSÕES

1. A magnitude das alterações na química de solos ácidos incubados com resíduos vegetais é determinada pelo teor total de cátions e carbono na fração hidrossolúvel de resíduos vegetais.
2. A reação da fração hidrossolúvel de resíduos vegetais com o solo é extremamente rápida e seus efeitos sobre a química da solução são drasticamente reduzidos pelo processo de decomposição microbiana.

LITERATURA CITADA

- AOYAMA, M. Fractionation of water-soluble organic substances formed during plant residue decomposition and high performance size exclusion chromatography of the fractions. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 42:21-30, 1996a.
- AOYAMA, M. Use of high performance size exclusion chromatography to monitor the dynamics of water soluble organic substances during the decomposition of plant residues in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 42:31-40, 1996b.
- BESSHO, T. & BELL, L.C. Soil solid and solution phase changes and mung bean response during amelioration of aluminum toxicity with organic matter. *Plant Soil*, 140:183-196, 1992.
- CALEGARI, A.; MONDARDO, A.; BULISANI, E.A.; WILDNER, P.; COSTA, M.B.B.; ALCÂNTARA, P.B.; MIYASAKA, S. & AMADO, T.J. Adução verde no Brasil. Rio de Janeiro, Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 1993. 346p.
- CLARKE, N.; DANIELSSON, L.G. & SPARÉN, A. The determination of quickly reacting aluminium in natural waters by kinetic discrimination in a flow system. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 48:77-100, 1992.
- HARTER, R.D. & NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.*, 55:219-263, 1995.
- HELİYAR, K.R. The management of acid soils. In: WRIGHT, R.J.; BALIGAR, V.C. & MURRAN, R.P., eds. *Plant-soil interactions at low pH*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1991. p.365-382.
- HOYT, P.B. & TURNER, R.C. Effect of organic materials added to very acid soils on pH, aluminum, exchangeable NH₄, and crop yields. *Soil Sci.*, 119:227-237, 1975.
- HUE, N.V. & AMIEN, I. Aluminum detoxification with green manures. *Comm. Soil Sci. Pl. Am.*, 20:1499-1511, 1989.
- LOYOLA Jr., E. & PAVAN, M.A. Seletividade de troca de cátions em solos ácidos. *R. Bras. Ci. Solo*, 13:131-138, 1989.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & BLOCH, M.F. Análise química de tecido vegetal. Londrina, Instituto Agronômico do Paraná, 1992. 17p. (IAPAR. Circular, 74)
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:411-416, 1993.
- OLIVEIRA, E.L. & PAVAN, M.A. Control of soil acidity in no-tillage system for soybean production. *Soil Till. Res.*, 38:47-57, 1996.

- PAVAN, M.A. & ROTH, C.H. Effect of lime and gypsum on chemical composition of runoff and leachate from samples of a brazilian oxisol. *Ci. Cult.*, 44:391-394, 1992.
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.D.; MIYAZAWA, M. & ZOCOLER, D.C. Manual de análise química do solo e controle de qualidade. Londrina, Instituto Agronômico do Paraná, 1992. 40p. (IAPAR Circular, 76)
- PIERRE, W.H. & BANWART, W.L. Excess-base and excess-base/nitrogen ratios of various crop species and plant parts. *Agron. J.*, 65:91-96, 1973.
- PÖTTKER, D. & BEN, J.R. Calagem para uma rotação de culturas no sistema de plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:675-684, 1998.
- RITCHIE, G.S.P. & DOLLING, P.J. The role of organic matter in soil acidification. *Aust. J. Soil Res.*, 23:569-576, 1985.
- SIDIRAS, N. & PAVAN, M.A. Influência do sistema de manejo do solo no seu nível de fertilidade. *R. Bras. Ci. Solo*, 9:249-254, 1985.
- YAN, F.; SCHUBERT, S. & MENGEL, K. Soil pH increase due to biological decarboxilation of organic anions. *Soil Biol. Biochem.*, 28:617-624, 1996.